

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201110

(P2002-201110A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002. 7. 16)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J 4 C 0 8 3 B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2001-295991 (P2001-295991)	(71) 出願人	597109656 クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ シユレンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフル ト・アム・メイン、ブリューニングストラ ーセ、50
(22) 出願日	平成13年9月27日 (2001. 9. 27)	(72) 発明者	マチアス・レップラー ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、 カルルーデングスーストラーセ、13
(31) 優先権主張番号	1 0 0 5 9 8 1 8 . 8	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史 (外 3 名)
(32) 優先日	平成12年12月1日 (2000. 12. 1)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾化粧用及び皮膚用剤

(57) 【要約】

【課題】 装飾化粧用及び皮膚用剤。

【解決手段】 本発明の対象は、装飾化粧用及び皮膚用剤において、

- A) アクロイルジメチルタウリン酸及びアクリロイルジメチルタウレート、
 B) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性モノマー、
 C) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性モノマー、
 D) 場合により1種以上のケイ素含有成分、
 E) 場合により1種以上のフッ素含有成分、
 F) 場合により1種以上のマクロモノマーのラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有し、
 G) この際上記共重合は場合によりポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、
 H) 但し、この場合成分A) はグループD) ～G) の1つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、
 ことを特徴とする、上記剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】装飾化粧用及び皮膚用剤において、

A) アクリロイルジメチルタウリン酸及びアクリロイルジメチルタウレート、

B) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性の場合により架橋するモノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/モルより小さい分子量を有する——、

C) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性モノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/モルより小さい分子量を有する——、

D) 場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるケイ素含有成分、

E) 場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるフッ素含有成分、

F) 場合により1種以上の1回又は多数回オレフィン系不飽和の場合により架橋するマクロモノマー——これはそれぞれ少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、200g/モル以上の数平均分子量を示し、このマクロモノマーはケイ素含有成分D)又はフッ素含有成分E)ではない——、

のラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有し、

G) この際上記共重合は場合により200g/モル~10³g/モルの数平均分子量を有するポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、

H) 但し、この場合成分A)ではグループD)~G)の1つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、



(式中、

R¹ はビニル、アリル、メタアリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマルル又はスチルベン基であり、

Zは化学架橋基であり、これは好ましくは-O-、-(C₁-C₅₀)アルキレン-、-(C₆-C₃₀)アリレン-、-(C₈-C₆)シクロアルケン-、-(C₁-C₅₀)アルケレン-、-(ポリプロピレンオキシド)n-、-(ポリエチレンオキシド)o-、-(ポリプロピレンオキシド)n(ポリエチレンオキシド)o-(式中、n及びoは相互に無関係に0~2000の数を示し、EO/PO単位の分布は統計学的に又はブロック状であってよい)、

-(C₁-C₁₀)アルキル-(Si(OC(H)₃)₂)-及び-(Si(OCH₃)₂)-から選ばれた化学架橋であり、

R²、R³、R⁴及びR⁶は相互に無関係に-C(H)₃、

ことを特徴とする、上記剤。

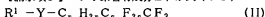
【請求項2】モノマーB)が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の塩、不飽和カルボン酸の無水物、炭素原子数1~22の脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコールと不飽和カルボニル酸のエステル、開放鎖N-ビニルアミド、3~9員成の環状N-ビニルアミド、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、置換されたアクリル酸のアミド、置換されたメタクリル酸のアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、酢酸ビニル、スチレン、アクリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルリン酸又はそのエステル又は塩、ビニルスルホン酸又はそのエステル又は塩、アリルリン酸又はそのエステル又は塩及び(又は)メタクリルスルホン酸又はそのエステル又は塩である、請求項1記載の剤。

【請求項3】2つのモノマーC)が、ジアルキルアンモニウムクロライド(DADMAC)、[2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、[2-メタアクリルアミドエチル]トリメチルアンモニウムクロライド[2-(アクリルアミド)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライド、N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルエチル-N-オキシド及び(又は)メタクリロイルエチル-β-タインである、請求項1又は2記載の剤。

【請求項4】ケイ素含有成分D)が式(II)

-O-CH₃、-C₆H₅又は-O-C₆H₅を示し、w、xは0~5000の数を示し、この際wもxも0より大きくなければならず、そしてR²はそれぞれ炭素原子数1~50の飽和又は不飽和の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族基又は式-OH、-NH₂、-N(CH₃)、-R⁷又は基-Z-R¹(式中、Z及びR¹は上述に意味を有し、R⁷は式-O-Si(CH₃)₃、-O-Si(CH₃)₂、-O-Si(CH₃)₂、-O-Si(CH₃)₃及び-O-Si(CH₃)₂Ph)を示す。)を示す、)で表わされる化合物である、請求項1ないし3のいずれかに記載の剤。

【請求項5】フッ素含有成分E)が式(III)

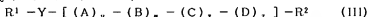


(式中、

R¹ はビニル系不飽和化合物の群、好ましくはビニル、アリル、メタアリル、メチルビニル、アクリル、メタアクリル、クロトニル、セネシオニル

ー、イタコニル、マレイニル、フマリル又はスチリル基からの重合可能な官能基であり、

Yは化学架橋基、好ましくは特にーOー、ーC(O)ー、ーC(O)ーOー、ーSー、ーOーCH₂ーCH(OH)ーCH₂OH、ーOーCH₂ーCH(OH)ーCH₂ーOー、ーOーSO₂ーOー、ーOーS(O)ーOー、ーP(H)ー、ーP(CH₃)ー、ーPO₃ー、ーNH₂ー、ーN(CH₃)ー、ーOー(C₁〜C₈)アルキルーOー、ーOーフェニルーOー、ーOーベンジルーOー、ーOー(C₅〜C₈)シクロアルキルーOー、ーO



(式中、

R¹はビニル系不飽和化合物の群、好ましくはビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリル又はスチリル基からの重合可能な官能基であり、

Yは化学架橋基、好ましくはーOー、ーSー、ーC(O)ー、ーC(O)ーOー、ーOーCH₂ーCH(OH)ーCH₂OH、ーOーCH₂ーCH(OH)ーCH₂ーOー、ーOーSO₂ーOー、ーOーSOーOー、ーP(H)ー、ーP(CH₃)ー、ーPO₃ー、ーNH₂及びーN(CH₃)ーでありA、B、C及びDは相互に無関係に個別の化学繰り返し単位群、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、AMPs、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイン酸、酢酸ビニル、スチレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、イソプテン、ジエチルアクリルアミド及びジイソプロピルアクリルアミド、特に好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドに由来するものであり、v、w、x及びzは相互に無関係に0〜500、好ましくは1〜30であり、

この際v、w、x及びzの合計は平均≧1であり、そしてR²は線状又は分枝状脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族(C₁〜C₈)炭化水素残基又はーOH、ーNH₂又はーN(CH₃)であるか又は[ーYーR¹]である。)で表わされる化合物である、

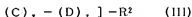
請求項1ないし5のいずれかに記載の剤。

【請求項7】ポリマー添加物G)が、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシメチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)及び(又は) [2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)；ポリアルキレングリコール及び(又は)アルキルポリグリコールからのホ

ー(C₁〜C₈)アルケニルーOー、ーOー(CH₂(C(H₃)ーC(H₂ーO)_nー、ーOー(CH₂ーCH₂ーO)_nー及びーOー[CH(CH₂ーO)_nー[CH₂ーCH₂ーO)_m。)-(式中、n、m及びoは相互に無関係に0〜200の数を示す。)であり、

r、sは相互に無関係に0〜200であってよい化学量論係数である。)で表わされる化合物である、請求項1ないし4のいずれかに記載の剤。

【請求項6】マクロモノマーF)が式(III)



モー又はコポリマーである、請求項1ないし6のいずれかに記載の剤。

【請求項8】共重合が少なくとも1種のポリマー添加物G)の存在下に行われる、請求項1ないし7のいずれかに記載の剤。

【請求項9】コポリマーが架橋されている、請求項1ないし8のいずれかに記載された剤。

【請求項10】コポリマーをトータノール中での沈殿重合によって製造する、請求項1ないし9のいずれかに記載の剤。

【請求項11】コポリマーが水溶性又は水膨潤性である、請求項請求項1ないし10のいずれかに記載の剤。

【請求項12】完成された剤に対してコポリマー0.01〜10重量%を含有する、請求項1〜11のいずれかに記載の剤。

【請求項13】顔料を金属酸化物の形で、好ましくは酸化鉄、雲母-酸化鉄、酸化チタン、雲母-酸化チタン、ウルトラマリン、酸化クロム、カチオン性皮膜で変性された原料の形で、SiO₂、シリカ、ZnO、カオリン、SiO₂で変性されたカオリン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、タルク、雲母、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンの形で含有する、請求項1〜12のいずれかに記載の剤。

【請求項14】メーキャップ、ファンデーション、フェイスパウダー、ルージュ、マスカラ、アイシャドウ、アイライナー、口紅、クリーム、毛染め、サンプロテクト剤、ネイルラッカー又はカラーゼルである、請求項1〜13のいずれかに記載の剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、装飾化剤用及び皮膚用剤に関する。

【0002】

【従来の技術】装飾用化粧料(装飾化粧剤)は種々の形態で、たとえばパウダー、懸濁液、分散液、クリーム及びジェル、の形で使用される。O/W型及びW/O型のエマルジョンとしてのエマルジョンが好ましい。エマルジョンは一般にアニオン、非イオン及び(又は)両性乳化剤を用いて製造される。この種の乳化剤はしばしば、特に

長期にわたる、頻繁の使用で皮膚刺激を生じる。O/W型エマルションの場合、水性相用ゲル化剤として、たとえば多四級化合物(ポリクオターニウム: Polyquaterniumverbindungen)が使用される。ゲル相での顔料の吸収力が及びエマルションの微分散性又は安定性が不十分である。化粧用エマルションにとって油中水型エマルションが有利である、というのはこのエマルションは皮膚をなめらかにし、水分を付与する作用を有し、そして皮膚に良好な外観を与えるからである。W/O型エマルション中で、使用される顔料を被覆又はその他の変性によって油相に移行させる、皮膚上で化粧料の十分な付着を達成するために、疎水性膜形成剤、たとえばアルキル化されたビニルピロリドンポリマーを添加する。しかし疎水性膜形成剤は生じる皮脂によって溶解され、それによってこの剤の付着が除かれ、その結果として顔料の所望されない色変化が起こる。

【0003】 裝飾用化粧料のその他の公知の製造法の場合、水中油型エマルションの外側水相に親水性膜形成剤が添加される。この場合、化粧料の適用前又はその後色が極めて異なるということが欠点である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 驚くべきことに、本発明者は、アクリロイルジメチルタウリン酸を主体とする新しい種類のコポリマー——これは同様に増粘剤、コンシステンシー付与剤、乳化剤、膜形成剤、付着剤、滑剤、分散剤及び(又は)安定剤として使用することができる——が多数の裝飾用化粧料の調製に良好に適することを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明の対象は裝飾化粧用及び皮膚適用剤において、

A) アクリロイルジメチルタウリン酸及びアクリロイルジメチルタウレート、

B) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性の場合により架橋するモノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500 g/molより小さい分子量を有する——、

C) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性モノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500 g/molより小さい分子量を有する——、

D) 場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるケイ素含有成分、

E) 場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるフッ素含有成分、

F) 場合により1種以上の1回又は多数回オレフィン系不飽和の場合により架橋するモノマー——これはそれぞれ少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオ

ウ原子又はリン原子を有し、200 g/mol以上の数平均分子量を示し、この際マクロモノマーはケイ素含有成分D)又はフッ素含有成分E)ではない——、のラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有し、

G) この際上記共重合は場合により200 g/mol \sim 10⁵ g/molの数平均分子量を有するポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、

H) 但し、この場合成分A)はグループD)~G)の1つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、ことを特徴とする。上記剤である。

【0006】 本発明のコポリマーは10³ g/mol \sim 10⁵ g/mol、特に好ましくは10⁴ \sim 10⁷ g/mol、特に好ましくは5 \times 10⁴ \sim 5 \times 10⁶ g/molの分子量を有するのが好ましい。

【0007】 アクリロイルジメチルタウレートは、アクリロイルジメチルタウリン酸(アクリルアミドプロピル-2-メチル-2-スルホン酸)の無機又は有機塩であることができる。そのLi⁺、Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Al⁺⁺⁺及び(又は)NH₄⁺塩が好ましい。同様にそのモノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム及び(又は)テトラアルキルアンモニウム塩が好ましく、この際アミンのアルキル置換基は相互に無関係に(C₁~C₁₂)アルキル基又は(C₂~C₁₈)のヒドロキシアルキル基であることができる。更に、種々のエトキシ化度を有する1~3ヶ所エトキシ化されたアンモニウム化合物も好ましい。上記代表物の2種以上の混合物も本発明の範囲内であることを明記しなければならない。

【0008】 アクリロイルジメチルタウリン酸の中和度は0~100%であることができ、80%以上の中和度が特に好ましい。

【0009】 コポリマーの全量に対して、アクリロイルジメチルタウリン酸又はアクリロイルジメチルタウレートの含有量は少なくとも0.1重量%、好ましくは20~99.9重量%、特に好ましくは50~98重量%である。

【0010】 コモノマーB)として、すべてのオレフィン不飽和、非カチオンモノマーを使用することができ、その反応パラメータはアクリロイルジメチルタウリン酸及び(又は)アクリロイルジメチルタウレートとの共重合をそれぞれの反応媒体中で可能にする。

【0011】 コモノマーB)として、不飽和カルボン酸及びその無水物及び塩、並びに炭素数1~30の脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコールとのエステルが好ましい。

【0012】 不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、スチロールスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸及びセネシオ酸が特に好

ましい。

【0013】対イオンとして、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム及び（又は）テトラアルキルアンモニウム基が好ましく、この際アミンのアルキル置換基は相互に無関係に（ $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ ）アルキル基又は3個の（ $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ ）ヒドロキシアルキル基であることができる。

【0014】更に、種々のエトキシ化度を有する1〜3ヶ所エトキシ化されたアンモニウム化合物を使用することができる。カルボン酸の中和度は0〜100%であることができる。

【0015】モノマー-B）として、更に開放鎖N-ビニルアミド、好ましくはN-ビニルホルムアミド（VIFA）、N-ビニルメチルホルムアミド、N-ビニルメチルアセトアミド（VIMA）及びN-ビニルアセトアミド；3〜9員成の環状N-ビニルアミド（N-ビニルアクタム）、好ましくはN-ビニルピロリドン（NVP）及びN-ビニルカテホラクタム；アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド及びN、N-ジイソプロピルアクリルアミド；アルコキシ化されたアクリル-及びメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキシプロピルメタクリルアミド及びコハク酸モノ-〔2-（メタクリロイルオキシ）-エチルエステル〕；N、N-ジメチルアミノメタクリレート；ジエチルアミノメチルメタクリレート；アクリル-及びメタクリルアミドグリコール酸；2-及び4-ビニルピリジン；酢酸ビニル；メタクリル酸グリッドエステル；スチレン；アクリルニトリル；塩化ビニル；ステアリンアクリレート；ラウリルメタクリレート；塩化ビニリデン；及び（又は）テトラフルオロエチレンが好ましい。

【0016】モノマー-B）として、同様に無機酸及びその塩及びエステルが適当である。好ましい酸はピルホスホン酸、ピルスルホン酸、アリルホスホン酸及びメタアリルホスホン酸である。

【0017】モノマー-Bの全量に対して、モノマー-B）の含有量は0〜99.8重量%であり、好ましくは0.5〜80重量%。特に好ましくは2〜50重量%である。

【0018】モノマー-C）として、カチオン電荷を有するすべてのオレフィン不飽和モノマーが挙げられ、 $\text{R}^1 - \text{Z} - ((\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_n - (\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-\text{O})_m) - \text{R}^2$ （I）

で表わされる成分である。この際 R^1 はビニル系、不飽和化合物の群からの重合可能な官能基であり、この化合物はラジカル重合法でポリマー構造の形成に適する。 R^1 はビニル、アリル、メタアリル、メチルビニル

れは選択された反応媒体中でアクリロイルジメチルタウリン酸又はその塩を用いてコポリマーを生成することができる。この際鎖上に生じるカチオン電荷の分布はランダム、交互、ブロック-及び傾斜状であることができる。カチオンモノマー-C）はカチオン電荷がベタイン構造、両性イオン構造又は無定形構造の形であるものを意味することを示す。

【0019】本発明の範囲のモノマー-C）は、またアミノ官能化された前駆体であり、これはポリマー-模反応によつてその対応する四級化誘導体（たとえば硫酸ジメチル、塩化メチレンとの反応）、両性イオン誘導体（たとえば過酸化水素との反応）、ベタイン誘導体（たとえばクロロ酢酸との反応）又は無定形誘導体に変えることができる。

【0020】モノマー-C）として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（DADMAC）、〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド（MAPTAC）、〔2-（アクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド、〔2-メタクリルアミドエチル〕トリメチルアンモニウムクロライド

〔2-（アクリルアミド）エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライド
N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライド
ジメチルアミノエチルメタクリレート
ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルエチル-N-オキシド及び（又は）メタクリロイルエチルベタインであるのが好ましい。

【0021】コポリマーの全量に対して、モノマー-C）の含有量は0.1〜99.8重量%、好ましくは0.5〜30重量%。特に好ましくは1〜20重量%である。

【0022】重合可能なケイ素含有成分D）として、すべての少なくとも1回オレフィン系不飽和の化合物が適当であり、この化合物はそれぞれ選択された反応条件下でラジカル共重合ができる。この場合、生じるポリマー鎖上の個々のケイ素含有モノマーの分布は、必ずランダム行われてはならない。たとえばブロック-（マルチブロック-）又は傾斜状構造の形成も本発明の範囲内である。2種以上の種々のケイ素含有代表物の組み合わせも可能である。2種以上の重合活性基を有するケイ素含有成分の使用は分枝状又は架橋された構造の形成を生じる。

【0023】好ましいケイ素含有成分D）は、式（I）
 $\text{R}^1 - \text{Z} - ((\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_n - \text{R}^2) - \text{R}^2$ （I）

一、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マイニル、フマリル又はスチリル基であるのが好ましい。反応性末端 R^1 にケイ素含有ポリマー鎖を結合させるために、適当な化学

架橋Zが必要である。好ましい架橋Zは-O-、-(C₁-C₉)アルキレン-、-(C₆-C₉)アリーレン-、-(C₅-C₉)シクロアルキレン-、-(C₁-C₉)アルケニレン-、-(ポリプロピレンオキシド)n-、-(ポリエチレンオキシド)o-、-(ポリプロピレンオキシド)n(ポリエチレンオキシド)o-(式中、n及びoは相互に無関係に0~200の数を示し、EO/PO単位の分布はランダム又はブロック状であってよい。)である。更に架橋基Zとして-(C₁-C₁₀)アルキル-(Si(OC₂H₅)₂)-及び-(Si(OC₂H₅)₂)-が適当である。ポリマー中心部はケイ素含有繰返し単位群によって表わされる。

【0024】R³、R⁴、R⁵及びR⁶は相互に無関係に-CH₃、-O-CH₃、-C₆H₅又は-O-C₆H₅を示す。

【0025】指標w及びxは化学量論係数を表わし、これは相互に無関係に0~500、好ましくは10~250である。

【0026】鎖上の繰返し単位群の分布はランダム又

はブロック状、交互に又は傾斜状であってよい。

【0027】R²は一方で脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族(C₁-C₆₀)炭化水素残基(線状又は分枝状)を意味するか又は式-OH、-NH₂、-N(CH₃)₂、-R⁷又は構造単位[-Z-R¹]を意味する。2つの変化可能なZ及びR¹はすでに説明した。R⁷はその他のSi含有基を示す。好ましいR⁷は式-O-Si(CH₃)₃、-O-Si(フェニル)₃、-O-Si(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃及び-O-Si(O-Si(Ph)₃)₂Phである。

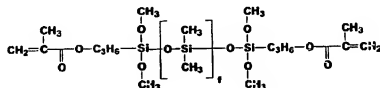
【0028】R²が基[-Z-R¹]の要件である場合、これは生じるポリマー構造を架橋するために使用することができる二官能性モノマーである。

【0029】式(I)はポリマー型分布を有するビニル系官能化れた、ケイ素含有ポリマー類を示すばかりか、個別の分子量を有する特定された化合物も示す。

【0030】特に好ましいケイ素含有成分は次のアクリル又はメタクリル変性されたケイ素含有成分である：

【0031】

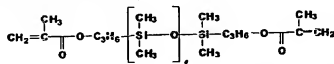
【化1】



メタクリルオキシプロピルジメチルシリル末端ブロックされたポリジメチルシリキサン(f=2~500)。

【0032】

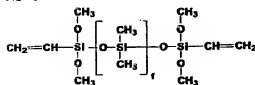
【化2】



メタクリルオキシプロピル末端ブロックされたポリジメチルシリキサン(f=2~500)。

【0033】

【化3】



ビニルジメチルシリル末端ブロックされたポリジメチルシリキサン(f=2~500)。

【0034】コポリマーの全量に対して、ケイ素含有成分の含有量は99.9重量%まで、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは1~20重量%であることができる。

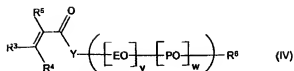
【0035】重合可能なフッ素含有成分E)として、すべての少なくとも1回オレフィン系不飽和の化合物が適当であり、この化合物はそれぞれ選択された反応条件下でラジカル共重合ができる。この場合、生じるポリマー鎖上での個々のケイ素含有モノマーの分布は、当然ランダムに行われてはならない。たとえばブロック(マルチブロック)又は傾斜状構造の形成も本発明の範囲内である。2種以上の種々のフッ素含有成分E)の組み合わせも可能である。この際当業者は、単官能性代表物がくし形構造の形成を生じ、これに対して二、三又は多官能性成分E)は少なくとも部分架橋された構造を生じる。

【0036】好ましいフッ素含有成分E)は式I I

R¹-Y-C₂H₂C₈F₂₀CF₃ (II)

で表わされるものである。この際R¹はビニル系不飽和化合物の群からの重合可能な官能基であり、ラジカル重

【化4】



〔式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は相互に無関係に水素又は n -脂脂肪族、イソ-脂脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂脂肪族または芳香族 (C_1 - C_{30}) 炭化水素残基である。〕で表されるアクリル性またはメタクリル性単官能化されたアルキルエトキシレートが特に好ましい。

【0049】 R^3 および R^4 が H または $-\text{CH}_3$ 、特に好ましくは H である。 R^5 は H または $-\text{CH}_3$ であり、 R^6 は n -脂脂肪族、イソ-脂脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂脂肪族または芳香族 (C_1 - C_{30}) 炭化水素残基である。

【0050】 v および w はエチレンオキシド (EO) 及びプロピレンオキシド (PO) に関する化学量論指数である。 v および w は相互に無関係に 0 ~ 500、好ましくは 1 ~ 30 であり、その際に v および w の合計は平均して ≥ 1 でなければならない。マクロモノマー鎖上の EO-および PO-単位の分布は統計的でも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい、 Y は上述の架橋である。

【0051】更に、特に好ましいマクロモノマー F) は、式 (IV) にしたがって以下の構造を有する：

記号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	v	w
(¹⁸) LA-030-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	3	0
(¹⁸) LA-070-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	7	0
(¹⁸) LA-200-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	20	0
(¹⁸) LA-250-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	25	0
(¹⁸) T-080-アクリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	8	0
(¹⁸) T-080-アクリレート	H	H	H	-テチル	8	0
(¹⁸) LA-250-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	25	0
(¹⁸) LA-250-メタリレート	-CH ₃	H	-CH ₃	-テチル	25	0
(¹⁸) OC-030-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	3	0
(¹⁸) OC-100-メタリレート	H	H	-CH ₃	-テチル	10	5
(¹⁸) Behenyl-010-メタリレート	H	H	H	-ヘキシル	10	0
(¹⁸) Behenyl-020-メタリレート	H	H	H	-ヘキシル	20	0
(¹⁸) Behenyl-010-セバチレート	-CH ₃	-CH ₃	H	-ヘキシル	10	0
(¹⁸) PEG-440-ジアクリレート	H	H	H	-アクリル	10	0
(¹⁸) B-11-0-メタリレート	H	H	-CH ₃	-ブチル	17	13
(¹⁸) MPEG-750-メタリレート	H	H	-CH ₃	-メチル	18	0
(¹⁸) P-010-アクリレート	H	H	H	-フェニル	10	0
(¹⁸) O-000-アクリレート	H	H	H	-オレイル	5	0

更に、マクロモノマーF)として(メタ)アクリル酸と
SE O単位を有する(C₁₀-C₁₈)脂肪アルコールポリ
リコールエーテル(Genapol^(R) C-080)

SE O単位を有するC₁₁-オキソアルコールポリグリ
コールエーテル(Genapol^(R) UD-080)

7EO単位を有する(C₁₂-C₁₄)脂肪アルコールポリ
リコールエーテル(Genapol^(R) LA-070)

11EO単位を有する(C₁₂-C₁₄)脂肪アルコールポリ
グリコールエーテル(Genapol^(R) LA-110)

SE O単位を有する(C₁₆-C₁₈)脂肪アルコールポリ

リコールエーテル(Genapol^(R) T-080)

15EO単位を有する(C₁₆-C₁₈)脂肪アルコールポリ
グリコールエーテル(Genapol^(R) T-150)

11EO単位を有する(C₁₆-C₁₈)脂肪アルコールポリ
グリコールエーテル(Genapol^(R) T-110)

20EO単位を有する(C₁₆-C₁₈)脂肪アルコールポリ
グリコールエーテル(Genapol^(R) T-220)

25EO単位を有する(C₁₆-C₁₈)脂肪アルコールポリ
グリコールエーテル(Genapol^(R) T-250)

25EO単位を有する(C₁₈-C₂₂)脂肪アルコールポリ

グリコールエーテル及び(又は)25EO単位を有するイソ(C₁₆-C₁₈)脂肪アルコールポリグリコールエーテルとのエステルが適当である。

【0052】Genapol^(R) -タイプはClariant社製の生成物である。

【0053】マクモノマーF)の分子量は200~10⁶ g/mol、好ましくは150~10⁴ g/mol、特に好ましくは200~5000 g/molである。

【0054】コポリマーの全量に対して適するマクモノマーを99.9重量%まで使用することができる。0.5~30重量%及び70~99.5重量%の範囲で使用されるのが好ましい。特に好ましくは5~20重量%及び70~95重量%の割合である。

【0055】コポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びD)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0056】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びE)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0057】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びF)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0058】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、D)及びF)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0059】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びF)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0060】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びD)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0061】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びE)を共重合することによって得られるのが好ましい。

【0062】特に好ましい実施態様においては共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G)の存在下で実施し、その際に添加物G)は本来の共重合の前に重合媒体に全部または一部を溶解して添加する。数種の添加物G)も同様に本発明に従って使用できる。架橋した添加物G)も同様に使用することができる。添加物G)あるいはそれらの混合物も選択された重合媒体に全部または一部だけ溶解しなければならぬ。本来の重合段階の間に添加物G)は沢山の機能を示す。一方では本来の重合段階の間に、生じるコポリマー中に過剰架橋したポリマー成分が生成されるのを回避し、他方ではグラフト重合の一般的に公知のメカニズムに従って添加物G)はランダムに活性な遊離基によって影響を受ける。このことが、添加物G)次第で多かれ少なかれその大部分がコポリマー中に組み入れさせる。更に適する添加物G)は、

ラジカル重合反応の間に生成するコポリマーの溶液パラメータを、平均分子量を高い値にずらせる程に変えるという性質を有している。添加物G)を添加せずに製造された類似のコポリマーと比較して、添加物G)の添加下に製造されたものは有利にも水溶液状態で著しく高い粘度を示す。

【0063】添加物G)としては水および/またはアルコール、好ましくはエタノールに可溶なホモ-およびコポリマーが好ましい。この場合、コポリマーは2種類より多様な種類のモノマーよりなるものも適する。

【0064】特に有利な添加物G)は、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)および/または[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)のホモ-またはコポリマー; ポリアルケレングリコールおよび/またはアルキルポリグリコールである。

【0065】添加物G)としてはポリビニルピロリドン(例えばK15^(R)、K20^(R)およびK30^(R))、製造元BASF)、ポリ(N-ビニルホルムアミド)、ポリ(N-ビニルカプロラクタム)およびN-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミドおよび/またはアクリル酸より部分的にまたは完全に酸化されてよいコポリマーが特に好ましい。

【0066】添加物G)の分子量は10²~10⁷ g/mol、特に0.5×10⁴~10⁶ g/molであるのが好ましい。

【0067】ポリマー添加物G)の使用量は、共重合の際に使用すべきモノマーの全量に対して0.1~90重量%、好ましくは1~20重量%、特に好ましくは1.5~10重量%である。

【0068】他の好ましい実施態様においては本発明のコポリマーは架橋されている。即ち、このコポリマーは少なくとも2箇所の重合性ビニル基を持つモノマーを含む。

【0069】架橋剤はメチレンビスアクリルアミド; メチレンビスメタクリルアミド; 不飽和モノ-およびポリカルボン酸とポリオールとのエステル、特にジアクリレートおよびトリアクリレートあるいは-メタクリレート、特にブタンジオール-およびエチレングリコールジアクリレートあるいは-メタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA); アリル化合物、特にアリル(メタ)アクリレー

ト、トリアリルシアレート、マレイン酸ジアルキエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン；リン酸のアリルエステル；およびまたはビニルホスホン酸誘導体が好ましい。

【0070】特に有利な架橋剤はトリメチロールプロパントリアリレート (TMPTA) である。架橋するモノマーの重量割合はコポリマーの全量に対して20重量%まで、特に0.05~10重量%、中でも0.1~7重量%である。

【0071】重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示して中程度又は大きい分子量を生ずるのことが有利に容認するすべての有機及び無機溶剤を使用することができる。水；低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソ、*s*-および*t*-ブタノール、特に α -ブタノール；炭素原子数1~30の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが好ましい。

【0072】重合反応は常圧あるいは高圧または減圧下で0~150℃、特に10~100℃の温度範囲で行なうのが好ましい。場合によっては重合は保護ガス雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下でも実施することができる。

【0073】重合を開始するためにエネルギーの豊富な電磁線、機械エネルギーまたは通例の化学的重合開始剤、例えば有機系過酸化物、例えばベンゾイルパーオキシド、 α -ブチルヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クモールヒドロパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドまたはアゾ系開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリル (AIBN) を使用することができる。

【0074】同様に無機系過酸化化合物、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ または H_2O_2 、場合によってはそれらと還元剤（例えばヒドロ亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄(II)等）、または還元性成分として脂肪族または芳香族スルホン酸（例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等）を含有するレッドス系との組合せが適する。

【0075】重合媒体として、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示し、そして大きい分子量の生成を有利に容認するすべての有機及び無機溶剤を使用することができる。水及び低級、第三アルコール又は炭素原子数1~30の炭化水素を使用するのが好ましい。特に好ましい実施態様において、反応媒体として α -ブタノールを使用する。上記の有効な溶剤の代表物1種以上から成る混合物も当然のことながら本発明の範囲である。こ

れらは相互に混和され得ない溶剤のエマルションも含む（たとえば水/炭化水素）。原則的に本発明のポリマー構造を生じるすべての反応処理法（溶液重合、乳化法、沈殿法、高圧法、懸濁法、物質重合、ゲル重合等）が適当である。

【0076】沈殿重合が好ましく、特に α -ブタノール中での沈殿重合が最適である。

【0077】次に本発明の剤の調製に特に適する67個のコポリマーを列挙する。種々のコポリマーNo. 1~No. 67は次の製造法1、2、3及び4にしたがって得られる。

【0078】方法1：これらのポリマーを α -ブタノール中で沈殿重合にしたがって製造することができる。その際、モノマーを α -ブタノール中に予め加え、反応混合物を不活性化し、ついで60℃に加熱した後に反応する α -ブタノール可溶性開始剤（好ましくは過酸化ジラウロイル）の添加によって反応を開始する。ポリマーゲルを反応終了（2時間）後溶剤の吸引濾過によって、ついで減圧乾燥によって単離する。

【0079】方法2：これらのポリマーを水中でゲル重合法にしたがって製造することができる。その際、モノマーを水に溶解させ、反応混合物を不活性化し、ついで65℃に加熱した後に反応を開始する（好ましくは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーゲルを粉碎し、乾燥後ポリマーを単離する。

【0080】方法3：これらのポリマーを水中で乳化重合法にしたがって製造することができる。その際モノマーを水/有機溶剤（好ましくはシクロヘキサン）から成る混合物中で乳化剤の存在下に乳化し、反応混合物を N_2 を用いて不活性化し、ついで80℃に加熱した後に反応を開始する（好ましくは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーエマルションを蒸発濃縮し（シクロヘキサンの共沸剤として働く）、それによってポリマーを単離する。

【0081】方法4：これらのポリマーを有機溶剤（好ましくはトルエン、たとえば α -アルコール）中で溶液法にしたがって製造することができる。その際モノマーを溶剤中に予め添加し、反応混合物を不活性化し、ついで70℃に加熱した後に反応を開始する（好ましくは過酸化ジラウロイル）1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーを溶剤の蒸発によって、ついで減圧乾燥によってポリマーを単離する。

【0082】

架橋していない、疎水性側鎖を有するポリマー：

No.	組成	製造法
1	9g AMPS, 5g Genapol T-080	1
2	90g AMPS, 10g Genapol T-080	1
3	8g AMPS, 15g Genapol T-080	1
4	80g AMPS, 20g Genapol T-080	1
5	70g AMPS, 30g Genapol T-080	1
6	50g AMPS, 50g Genapol T-080	3
7	40g AMPS, 60g Genapol T-080	3
8	30g AMPS, 70g Genapol T-080	3
9	20g AMPS, 80g Genapol T-080	3
10	60g AMPS, 60g BB10	4
11	80g AMPS, 20g BB10	4
12	90g AMPS, 10g BB10	3
13	80g AMPS, 20g BB10	1
14	80g AMPS, 20g Genapol LA040	1

架橋した、疎水性側鎖を有するポリマー：

No.	組成	製造法
15	80g AMPS, 20g Genapol LA040, 0.6g AMA	1
16	80g AMPS, 20g Genapol LA040, 0.8g AMA	1
17	80g AMPS, 20g Genapol LA040, 1.0g AMA	1
18	628.73g AMPS, 120.45g Genapol T-250, 6.5g TMPTA	2
19	60g AMPS, 40g BB10, 1.9g TMPTA	4
20	80g AMPS, 20g BB10, 1.4g TMPTA	4
21	90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA	4
22	80g AMPS, 20g BB10, 1.9g TMPTA	4
23	60g AMPS, 40g BB10, 1.4g TMPTA	4

架橋した、疎水性側鎖を有するグラフトポリマー：

No	組成	製造法
24	95g AMPS, 5g BB10, 1.9g TMPTA, 1g 4'-NVP	1
25	90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g 4'-NVP	1
26	85g AMPS, 15g BB10, 1.9g TMPTA, 1g 4'-NVP	1
27	90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g 4'-NVP	1

架橋していない、ケイ素含有基を有するポリマー：

No.	組成	製造法
28	80g AMPS, 20g Silivet 867,	1
29	80g AMPS, 50g Silivet 867,	4

架橋した、ケイ素含有基を有するポリマー：

No.	組成	製造法
30	80g AMPS, 20g Silvet 867, 0.5g MBA	4
31	80g AMPS, 20g Silvet 867, 1.0g MBA	1
32	60g AMPS, 40g Y-12867, 0.95g AMA	1
33	80g AMPS, 20g Y-12867, 0.95g AMA	1
34	90g AMPS, 10g Y-12867, 0.95g AMA	1
35	60g AMPS, 40g Silvet 7280, 0.95g AMA	1
36	80g AMPS, 20g Silvet 7280, 0.95g AMA	1
37	90g AMPS, 10g Silvet 7280, 0.95g AMA	1
38	60g AMPS, 40g Silvet 7608, 0.95g AMA	1
39	80g AMPS, 20g Silvet 7608, 0.95g AMA	1
40	90g AMPS, 10g Silvet 7608, 0.95g AMA	1

架橋していない、疎水性側鎖を有し及びカチオン性基を有するポリマー：

No.	組成	製造法
41	87.5g AMPS, 7.5g Genapol T-110, 5g DADMAC	2
42	40g AMPS, 10g Genapol T-110, 4g メタクリルアミド	2
43	50g AMPS, 40g Genapol LA040, 5g Quat	1
44	70g AMPS, 10g BB10, 6.7g Quat	1

架橋した、疎水性側鎖を有し及びカチオン性基を有するポリマー：

No.	組成	製造法
45	60g AMPS, 20g Genapol T-80, 10g Quat, 10g BEMA	1
46	70g AMPS, 20g Genapol T-250, 5g Quat, 1.4g TMPTA	1
47	70g AMPS, 20g Genapol T-250, 10g Quat, 1.4g TMPTA	1
48	70g AMPS, 20g Genapol T-250, 20g Quat, 1.4g TMPTA	1

フッ素含有基を有するポリマー：

No.	組成	製造法
49	94g AMPS, 2.02g Fluorwet AC 600	1
50	80g AMPS, 20g N-ブチルメタクリレート、1g Span80	3

フッ素含有基を有するグラフトポリマー：

No.	組成	製造法
51	80g AMPS, 10g Fluorwet AC 600, 0.5g リ-NVP	1
52	70g AMPS, 8g N-ブチルメタクリレート、5g リ-NVP	4

多官能性ポリマー

No.	調成	製造法
53	80g AMPS, 10g Genapol LA070, 10g Silvet 7608, 1.8g TMPTA	1
54	70g AMPS, 5g N-ビニルピロリドン, 15g Genapol T-250 水溶液, 10g Quat, 10g 水, 10g NVP	4
55	80g AMPS, 5g N-ビニルピロリドン, 5g Genapol 0-150 水溶液, 10g DADMAC, 1.8g TMPTA, 8g 水, 10g N-ビニルピロリドン	2
56	70g AMPS, 5g N-ビニルピロリドン, 15g Genapol T-250 水溶液, 10g Quat, 10g 水, 10g NVP	1
57	60g AMPS, 10g Genapol-HE-020 水溶液, 10g Genapol T-250 水溶液, 20g Quat, 1g Span 80	1
58	60g AMPS, 20g MPEG-750 水溶液, 10g メタクリル酸エチルメタクリレート, 10g N-ブチルピロリドン, 10g リン酸トリブチル, 10g 水, 10g N-ビニルピロリドン, 10g リン酸トリブチル (10/90)	1
59	80g AMPS, 5g N-ビニルピロリドン, 5g Genapol 0-150 水溶液, 10g DADMAC, 1.8g TMPTA	1
60	70g AMPS, 10g Genapol T-250 水溶液, 5g N-メチルピロリドン, 10g リン酸トリブチル, 2.5g Silvet Y-12867, 2.5g N-ブチルピロリドン, 10g リン酸トリブチル, 10g 水, 10g N-ビニルピロリドン, 10g リン酸トリブチル	1
61	10g AMPS, 20g メタクリル酸エチルメタクリレート, 30g N-2-ビニルピロリドン, 20 Silvet 7608, 10g メタクリル酸エチルメタクリレート, 10g Fluorvet AC812	3
62	60g AMPS, 10g DADMAC, 10g Quat, 10g Genapol-LA250 水溶液, 10g メタクリル酸エチルメタクリレート, 7g 水, 10g N-ビニルピロリドン	1
63	50g AMPS, 45g Silvet 7608, 1.8g TMPTA, 8g 水, 10g N-ビニルピロリドン	1
64	20g AMPS, 10g Genapol T110, 35g MAA, 30g HEMA, 5g DADMAC	4
65	20g AMPS, 80g BB10, 1.4g TMPTA	1

66	7g AMPS, 20g BB10, 6.7g Quat, 1.4g TNPTA	1
67	3g AMPS, 60g 7列筋ミド, 2g VIFA, 2.5g ビニルピリジン酸, 25% Fluowet EA-600	4

反応成分の化学表示:

AMPS アクリロイルジメチルタウレート、選択的にNa塩又はNH₄塩。

Genapol^(R) T-080 8 EO単位を有する (C₁₆-C₁₈) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol^(R) T-110 11 EO単位を有する (C₁₂-C₁₄) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol^(R) T-250 25 EO単位を有する (C₁₆-C₁₈) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol^(R) LA-040 4 EO単位を有する (C₁₂-C₁₄) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol^(R) LA-070 7 EO単位を有する (C₁₂-C₁₄) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol^(R) 0 -150メタクリレート 15 EO単位を有する (C₁₆-C₁₈) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート

Genapol^(R) LA -250 クロトナート 25 EO単位を有する (C₁₂-C₁₄) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル クロトナート

Genapol^(R) T -250メタクリレート 25 EO単位を有する (C₁₆-C₁₈) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート

Genapol^(R) T -250アクリレート 25 EO単位を有する (C₁₆-C₁₈) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート

BB10^(R) ポリオキシエチレン (10) ベヘニルエーテル

TNPTA トリメチロールプロパントリアクリレート

ポリ-NVP ポリ-N-ビニルピロリドン

Silvet^(R) 867 シロキサンポリアルキレンオキシドコポリマー

MBA メチレンビスアクリルアミド

AMA アリルメタクリレート

(R) Y-12867 シロキサンポリアルキレンオキシドコポリマー

Silvet^(R) 7608 ポリアルキレンオキシド-変性されたヘプタメチルトリシロキサン

Silvet^(R) 7280 ポリアルキレンオキシド-変性されたヘプタメチルトリシロキサン

DADMAC ジアリルジメチルアンモニウムクロライド

HEMA 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

Quat 2-(メタクリロイルオキシ)エチルメチルアンモニウムクロライド

Fluowet^(R) AC600 パーフルオロアルキルエチルアクリレート

Span^(R) 80 ソルビタンエステル

好ましい実施態様において、コポリマーは水溶性又は水膨潤性である。

【0083】コポリマーを他のポリマーで上述の任意に実施可能なグラフト化することは、水性系で視覚的に選

明なゲルをもたらす特別なポリマー形態の生成物を生じる。グラフトのないコポリマーの潜在的欠点は水溶液状態で多かれ少なかれ著しく白濁していることである。これは、合成の間に生じそして水中に不十分にしか膨潤し

ないで存在する、従来には避けることができない未架橋ポリマー成分に起因している。これによって、その大きさが可視光線の波長より明らかに大きくしてそれ故に白濁の原因になる、光を散乱する粒子が発生する。上記の任意に実施可能なグラフト反応によって過剰架橋したポリマー成分の発生が慣用の技術に比較して明らかに低減されるかまたは完全に回避される。

【0084】上述の任意に実施可能なカチオン電荷並びにケイ素一、フッ素またはリン原子をコポリマー中への組み入れが、化粧品において特に感覚的性質および流動性を有するポリマーをもたらす。感覚的性質および流動性の改善には付けたままにする製品として、特にエマルジョンの場合に使用する際に望まれる。

【0085】コポリマーは架橋した形でも、架橋していない形でも有利な性質を示す。架橋した系は例えば乳化能力及び分散能力及びエマルジョン安定性に関して卓越したプロファイル特性を示す一方で、特に四級化されたフッ素一及びケイ素含有同族体を用いることによって本発明の剤の良好な感覚の、なめらかな作用を達成することができる。特に好ましくはコポリマーが過剰の皮脂を、本発明の剤の同時の持続性付着作用を働かせながら吸収することである。

【0086】コポリマーは水性又は水性-アルコール性ベースの化粧用及び皮膚用剤に水中油型及び油中水型エマルジョン及び懸濁液、マイクロエマルジョンの形で、並びにロッカー、パウダー及びベースト中で滑剤及び付着剤として使用することができる。この場合コポリマーの混合物も使用することができる。

【0087】本発明の剤は、好ましくは0.01~10重量%、とくに好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.5~3重量%のコポリマーを含有する。

【0088】本発明の剤はその他の助剤および添加物として顔料及びその他の粉末状物質、油物質 (Oelkoerper)、乳化剤および共乳化剤、カチオン性ポリマー、膜形成剤、酸化防止剤、光保護物質、UV光線保護フィルター、脱臭剤、抗菌剤、加脂剤、水分付与剤、安定剤、発育有効物質、グリセリン、保存剤、真珠光沢剤、芳香物質、溶剤、乳白剤、その他の増粘剤及び分散剤、さらに蛋白誘導体、たとえばゼラチン及びコラーゲン加水分解物、天然及び合成ベースのポリバチド、卵黄、レシチン、ラノリン、ラノリン誘導体、脂肪アルコール、シリコン、滑溜剤、たとえば酢酸メチル、角質溶解一及び角質軟化作用物質、酵素及びキラー物質を含有する。

【0089】顔料として、金属酸化物、好ましくは酸化鉄、雲母-酸化鉄、酸化チタン、雲母-酸化チタン、ウルトラマリン、酸化クロム、並びにカチオン性皮膜で変性された顔料、たとえば国際特許出願公開第00/12053号明細書及び欧州特許第540406号明細書に記載されている顔料が適する。更にSiO₂、シリカ、

ZnO、カオリン、SiO₂で変性されたカオリン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、タルク、雲母、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、天然有機化合物、たとえばカプセル封入又は非カプセル封入殺菌デンプン及びこれらの混合物を使用することができる。

【0090】油物質は室温(25℃)で液状であるすべての脂肪物質を示す。

【0091】したがって油相は、好ましくは次の油類から選ばれた油1種以上を包含する：揮発性又は非揮発性、線状、分枝状又は環状、場合により有機的不変性されたシリコン油；フェニルシリコン；シリコン樹脂及びゴム；鉱物油、たとえばパラフィン油又はワセリン油；動物性油、たとえばバーベトリドスクワレン、ノリン；植物油、たとえば硬状トリグリセリド、たとえばひまわり油、トウモロコシ油、大豆油、米油、ホホバ油、バブススク(Babusscu)油、ヒョウタン油、ブドウ種子油、ごま油、ウォールナツ油、杏油、マカデミア油、アボガト油、甘藷糖油、はなたねつげばな油、ヒマシ油、カプリル/カプリン酸のトリグリセリド、オリーブ油、落花生油、菜種油、及びやし油；合成油、たとえばパーセリン油、イソパラフィン、線状及び(又は)分枝状脂肪アルコール及び脂肪酸エステル、有利には炭素原子数6~18、好ましくは8~10のゲルベールアルコール；線状及び分枝状(C₈-C₁₉)脂肪酸と線状(C₈-C₂₀)脂肪アルコールとのエステル；線状及び分枝状(C₈-C₁₃)カルボン酸と線状(C₈-C₁₀)脂肪アルコールとのエステル；線状(C₈-C₁₈)脂肪酸と分枝状アルコール、好ましくは2-エチルヘキサノールとのエステル、線状及び分枝状脂肪酸と多価アルコール(たとえばジメチルジオール及びトリメチルジオール)及び(又は)ゲルベールアルコールとのエステル；(C₈-C₁₀)脂肪酸を主体とするトリグリセリド；エステル、たとえばジオクチルアジペート、ジイソプロピルダイマー、ジリネオラート；アロビレングリコールノジカプリラート又はロウ、たとえばミソウ、パラフィンロウ又はミクロロウ、場合により親水性ロウ、たとえばセチルステアリアルアルコールとの組み合わせ物；フッ素化及び過フッ素化油；フッ素化シリコン油；上記化合物の混合物。

【0092】非イオン化O/W共乳化剤として、好ましくはエチレンオキシド0~30モル及び(又は)アロビレンオキシド0~5モルと炭素原子数8~22の線状脂肪アルコールとの、炭素原子数12~22の脂肪酸との、アルキル基が炭素原子数8~15のアルキルフェノールとの及びソルビタンエステル又はソルビトールエステルとの付加生成物；エチレンオキシド0~30モルとグリセリンとの付加生成物の(C₁₂-C₁₈)脂肪酸モノ-及びジエステル；炭素原子数6~22の飽和及び不飽和脂肪酸のグリセリンモノ-及びジエステル及びソルビタンモノ-及びジエステル及び場合によりそのエチレン

オキシド付加生成物；エチレンオキシド15～60モルとヒマシ油及び（又は）硬化されたヒマシ油との付加生成物；ポリオール、特にポリグリセリンエステル、たとえばポリグリセリンポリリシノール酸エステル及びポリグリセリンポリ-1,2-ヒドロキシステアリン酸エステルが適当である。同様にこれらの種類の物質から成る化合物の混合物も適当である。

【0093】イオン化共乳化剤としてたとえばアニオン乳化剤、たとえばモノ、ジ-又はトリ-リン酸エステル、しかもまたカチオン乳化剤、たとえばモノ、ジ-又はトリ-アルキルクオート (alkylquat) 及びこれらのポリマー誘導体が適する。

【0094】カチオンポリマーとして、INCI-表示“ポリクオターニウム (Polyquaternium)”で表わされる公知の、ポリクオターニウム-31、ポリクオターニウム-16、ポリクオターニウム-24、ポリクオターニウム-7、ポリクオターニウム-22、ポリクオターニウム-39、ポリクオターニウム-28、ポリクオターニウム-2、ポリクオターニウム-10、ポリクオターニウム-11、並びにポリクオターニウム-37 & mineral oil & PPG tridecylth (Salcare SC95)、PVP-ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、グアー (Guar)-ヒドロキシプロピルトリアンモニウムクロライド、並びにアルギン酸ナトリウム及びアルギン酸アンモニウムを使用する。同様に、適当なカチオンポリマーはたとえばカチオンセルロース誘導体；カチオンデンプン；ジアルキルアンモニウム塩とアクリルアミドのコポリマー；四級化されたビニルピロリドン/ビニルイミダゾールポリマー；ポリグリコールとアミンの縮合生成物；四級化されたコラーゲンポリペプチド；四級化された小変ペプチド；ポリエチレンジアミン；カチオン性シリコンポリマー、たとえばアジメドメチコン；アジピン酸及びジメチルアミノヒドロキシ-プロピルジエチレントリアミンのコポリマー；ポリアミノポリアミド及びカチオン性キチン誘導体、たとえばキトサンである。

【0095】適当なシリコン化合物は、たとえばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコーン及びアミノ、脂肪族、アルコール、ポリエーテル、エポキシ、フルオロ-及び（又は）アルキル変性されたシリコーン化合物、並びにポリアルキルシロキサン、ポリアルキルシリルシロキサン及びポリエーテルシロキサン-コポリマー——たとえば米国特許5104645号明細書及びこれに引用された文献中に記載されている——であり、これらは室温で液状でも、樹脂状でも存在することができる。

【0096】適当な膜形成剤は、使用目的に応じて、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸の塩、水溶性ポリウレタン、たとえばC₁₂-ポリカルバミルポリグリセロールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロ

リドン、-コポリマー、たとえばビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、水溶性アクリル酸ポリマー/コポリマー又はそのエステル又は塩、たとえばアクリル/メタクリル酸の部分エステルコポリマー及び脂肪アルコールのポリエチレングリコールエーテル、たとえばアクリレート/ステアレス-20-メタクリレートコポリマー、水溶性セルロース、たとえばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、水溶性クオターニウム、ポリクオターニウム、カルボキシビニルポリマー、たとえばカルボマー (Carbomer) 及びその塩、ポリサッカライド、たとえばポリデトキシトールス及びグルカンである。

【0097】酸化防止剤としてたとえばスーパーオキシジグムスターゼ、トコフェロール (ビタミンE) 及びアスコルビン酸 (ビタミンC) が適当である。

【0098】UVフィルターとして、たとえば4-アミノ安息香酸、3-(4'-トリメチルアンモニウム) ベンジリデン-ボラン-2-オン-メチルスルファート、3,3,5-トリメチル-シクロヘキシルウリチラート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン；2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸及びそのカリウム、ナトリウム-及びトリエタノールアミン塩；3,3'-(1,4-フェニレンジメチン)-ビス-(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2,2,1]-ヘプタン-1-メタンスルホン酸及びその塩；1-(4'-メチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル) プロパノ-1,3-ジオン；3-(4'-スルホ)-ベンジリデン-ボラン-2-オン及びその塩；2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸-2-エチルヘキシルエステル；N-(2-及び4)-(2-オキソボラン-3-イリデンメチル) ベンジル-アクリルアミド；4-メトキシ-ケイヒ酸-2-エチルヘキシルエステル；エトキシ化されたエチル4-アミノベンゾアート；4-メトキシ-ケイヒ酸-イソアミルエステル；2,4,6-トリメチル-[p-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル) アリノ]-1,3,5-トリアジン；2-(2H-ベンゾトリアゾール-4-メチル)-6-(2-メチル-3-(1,3,3,3-テトラメチル-1-(トリメチルシリルオキシ)-ジシロキサン) プロピル) フェノール；オクチルメトキシシナマト

4,4'-[6-(4-(1,1-ジメチルエチル)-アミノ-カルボニル) フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-イール] ジイミノ] ビス-(安息香酸-2-エチルヘキシルエステル)；3-(4'-メチルベンゾリデン)-D,L-カウファ-3-ベンジリデン-カンファー；サリチル酸-2-エチルヘキシルエステル；4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル；ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-5-スルホン酸 (スルイソベンゾ

ム) (Sulisobenzonum)並びにそのナトリウム塩及び(又は)4-イソプロピルベンジルサリチラートが適当である。

【0099】加脂剤として好ましくはポリエチキシル化されたラノリン誘導体、レシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリド及び脂肪酸アルカノールアミドを使用する。この場合、後者は同時に泡安定剤として使用される。

【0100】水分付与物質として、たとえばイソプロピルバミタート、グリセリン及び(又は)ソルビトールを使用することができる。

【0101】発育有効物質はたとえば植物抽出物及びビタミン複合体を意味する。

【0102】保存剤としてたとえばフェノキシエタノール、ジアゾリジニル尿素、パラベン、ペンタンジオール又はソルビン酸が適当である。

【0103】真珠光沢成分として、脂肪酸モノアルカノールアミド、脂肪酸ジアルカノールアミド、アルキレングリコールのモノエステル又はジエステル、特にエチレングリコール及び(又は)プロピレングリコール又はこれと高級脂肪酸、たとえばパルミチン酸、ステアリン酸及びベヘン酸とのオリゴマー、グリセリンとカルボン酸とのモノエステル、脂肪酸又はその塩が最適である。平均3個のグリコール単位を有するエチレングリコールジステアラート及び(又は)ポリエチレングリコールジステアラートが特に好ましい。

【0104】脱臭物質として、たとえばアラントイン及びビスアポロールを好ましくは0.0001~10重量%の量で使用する事ができる。

【0105】抗カビ有効物質として、ケトコナゾール、オキシコナゾール、テルビナフィン、ビフォナゾール、ブトコナゾール、クロコナゾール、クロトリマゾール、エコナゾール、エニルコナゾール、フェンチコナゾール、イソコナゾール、ミコナゾール、スルコナゾール、チオコナゾール、フルコナゾール、イトラコナゾール、テルコナゾール、ナフチン及びテルビナフィン、Zn-ビレチオン及びオクゾビラックスが適当である。

【0106】増粘剤及び分散剤として、炭素原子数14~22、特に16~22の脂肪酸のエチレングリコールエステル、特にモノ-及びジエチレングリコールステアラートが適当である。同様にステアリンモノエタノールアミド、ステアリンジエタノールアミド、ステアリンイソプロパリアルアミド、ステアリンモノエタノールアミドステアラート、ステリルステアラート、セチルバミタート、グリセリルステアラート、ステアリアルミドエタノールアミドジステアラート、ステアリアルミドモノエタノールアミドステアラート、N、N-ジヒドロカルビ

ル- ($C_{12}-C_{22}$)-アミド安息香酸及びその可溶性塩、N、N-ジヒドロカルビル- ($C_{16}-C_{18}$)-アミド安息香酸及びその可溶性塩及びN、N-ジ ($C_{16}-C_{18}$)-アミド安息香酸及びその誘導体が適当である。更に、ポリアクリレート及びカルボマー (Carbomer)、特にアクリルアミドアルキルスルホン酸及びN-ビニルカルボン酸アミドをベースとする水溶性又は水膨潤性コポリマーが特に適当である。

【0107】可溶化剤として原則的に1価又は多価アルコール及びエチキシル化されたアルコールが適当である。炭素原子数1~4のアルコール、たとえばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール及びイソブタノール、グリセリン及びこれらの混合物を使用するのが好ましい。相対分子量200以下のポリエチレングリコールが好ましい。45重量%までの量で相対分子量200~600を有するポリエチレングリコール及び0.5~1.5重量%の量で相対分子量400~600を有するポリエチレングリコールが特に好ましい。その他の適する溶剤はたとえばトリアセタン (グリセリントリアセタート) 及び1-メトキシ-2-アプロパノールである。

【0108】安定剤として脂肪酸の金塩、たとえばステアリン酸マグネシウム、アルミニウム及び(又は)一亜鉛を使用することができる。

【0109】本発明の剤は、手入れ添加物として通常のセラミド、擬似セラミド、脂肪酸-N-アルキルポリヒドロキシルアルキルアミド、コレステリン、コレステリン脂肪酸エステル、脂肪酸、トリグリセリド、セラプロシド、ホスホリド及び同様な物質と混合することができる。

【0110】本発明の剤はpH値を通常2~12、好ましくは3~8の範囲で有する。

【0111】本発明の剤は、種々の化粧用及び皮膚用調合物であることができる。特にメーカーアップ、ファンデーション、フェースパウダー、ルージュ、マスカラ、アイシャドウ、アイライナー、口紅、クリーム、毛染め、サンプロテクト剤、ネイルラッカー及びカラージェルである。

【0112】次の例及び使用例は、本発明を詳細に説明するものであって、本発明はこれによって限定されるものではない(すべてのパーセント記載は重量%である)。例中で使用されるコポリマーは上記の特に好ましいコポリマーNo. 1~67の代表物である。その製造は、それぞれの好ましい増粘剤及び溶剤の使用下に例中に記載した方法1, 2, 3又は4にしたがって行われる。

【0113】

例1:化粧ベース

SiO₂で変性されたカオリン
コポリマーNo. 66

2.5%
0.4%

グリセレス (Glycereth) - 26	4.0%
シリカ	1.0%
ジC ₁₂ -C ₁₃ アルキルマレート	11.0%
酸化鉄	1.25%
酸化チタン	5.0%
ネオペンチルグリコールジヘptaノアート	3.0%
ジエチレングリコールジokタノアート/ジイソノナノアート	3.5%
トリデシルネオペンタノアート	2.0%
酢酸トコフェロール	0.2%
ミリスチルラクタート	2.0%
シクロメチコン & ジメチコノール	1.0%
ポリフィリジウム クルエンタム 抽出物	5.0%
香油	0.4%
保存剤	0.5%
脱イオン水	全量 100%

製造：油相を80℃に加熱し、顔料をグリセレス-25 /分で乳化する。その後生成物を徐々の攪拌下 (約20
又はPEG8に添加する。同様に水を80℃に加熱し、
0U/分)に通気し、冷却する。
AMP S-コポリマーを添加し、2つの相を8000U 【0114】

例2：サンプロテクト含有化粧用ファンデーション

PEG8又はグリセレス-25	4.0%
コポリマー No. 41	0.4%
酸化鉄	1.25%
酸化チタン	5.0%
酢酸トコフェロール	0.2%
C ₁₂ -C ₁₃ アルキルokタノアート	18.0%
シクロメチキシシナマート	7.0%
保存剤	0.5%
脱イオン水	全量 100%

製造：油相を80℃に加熱し、顔料をグリセレス-25 U/分)に通気し、約60℃でokチルメチキシシナ
又はPEG8に添加する。同様に水を80℃に加熱し、
マトを添加し、ついで徐々に冷却する。

【0115】

ポリokターニウムを添加し、2つの相を8000U/
分で乳化する。その後生成物を徐々の攪拌下 (約200

例3：マスカラ

ポリビニルピロリドン	4.0%
コポリマー No. 67	0.2%
グリセレス-25	2.0%
トリエタノールアミン 99%	2.4%
マグネシウム-アルミニウム-シリケート	1.0%
タルク	1.0%
小麦胚芽油	1.0%
PVP/エイコセン コポリマー	2.0%
酸化鉄	12.0%
水素添加されたポリイソブテン	0.2%
セテアリアルコール	0.1%
ステアリン酸	4.0%
カルナウバ	4.0%
ソルビタンセスキオレアート	1.3%
ミツロウ	4.0%
C ₁₈ -C ₃₆ トリグリセリド	8.5%
レシチン	1.0%

酢酸トコフェロール	0.2%
保存剤	0.7%
脱イオン水	全量 100%
製造：ゲル及びポリマーを水相に分散させる。ついで顔料を分散させる。エマルジョンの仕上げを85℃で行う。【0116】	
例4：メーキャップ	
A シクロメチコン	20.00%
シクロメチコンとのコポリマー No. 32	9.00%
B 酸化チタン	8.33%
酸化鉄、黄色	1.35%
酸化鉄、赤色	0.26%
酸化鉄、黒色	0.06%
酸化亜鉛	5.00%
C フェニルベンズイミダゾールスルホン酸	5.20%
脱イオン水	1.80%
トリエタノールアミン	3.00%
ポリソルベート-20	0.05%
脱イオン水	全量 100%
D メチルパラベン	0.50%
E シリカ	1.00%
製造：Bを攪拌下に室温でAに添加し、ついでC、ついでD及びEを均一混合物に添加する。	

フロントページの続き

(72)発明者	ロマン・モルシユエイザー	Fターム(参考)	4C083 A0082 A0112 A0122 A0171
	ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブ-		AB172 AB211 AB231 AB232
	ニコラウスー ヴェーク、4		AB241 AB242 AB431 AB432
			AB441 AB442 AC072 AC242
			AC342 AC352 AC372 AC392
			AC402 AC422 AC442 AC482
			AC542 AC852 A0021 A0022
			A0042 A0071 A0072 A0091
			A0092 A0131 A0151 A0152
			A0162 A0172 A0572 A0662
			B021 C001 C003 C011 C012
			C013 C014 C019 C028 C036
			D041 F001